FLAME RETARDANT FOR RESIN, FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION COMPOUNDED THEREWITH AND FLAME-RETARDANT RESIN MOLDED PRODUCT

Patent number:

JP2003261711

Publication date:

2003-09-19

Inventor:

OKAWA TAKASHI; TSUJI HIROSHI

Applicant:

DAIHACHI CHEM IND

Classification:

- international:

C08J5/00; C08K5/521; C08L101/00; C09K21/12;

C08J5/00; C08K5/00; C08L101/00; C09K21/00; (IPC1-7): C08K5/521; C08J5/00; C08L101/00; C09K21/12

- european:

Application number: JP20020064009 20020308 Priority number(s): JP20020064009 20020308

Report a data error here

Abstract of JP2003261711

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-volatile flame retardant for a resin comprising a naphthylphosphate compound as an active ingredient, imparting resins with high flame retardancy by a small amount of its addition, having high hydrolysis resistance, causing no decline in the mechanical strength, especially impact resistance, inherent in the resins, and highly useful as an inexpensive non-halogen-based flame retardant.

SOLUTION: The flame retardant for resins comprises the naphthylphosphate compound of the general formula (I) (wherein, n is 1 or 2; R is a 1-4C alkyl; and m is an integer of 0-3) as the active ingredient. The acid value of the compound is <=1 KOHmg/g. For this flame retardant, the contents of impurity metals derived from the production process of the compound are <=40 ppm for Mg, Al, Zn, Ti, Na and K, respectively.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-261711

(P2003-261711A)

(43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

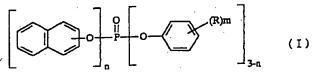
(51) Int.Cl. ⁷	饑別記号	F I
COSK 5/52	21	C08K 5/521 4F071
CO8J 5/00	CER	C08J 5/00 CER 4H028
	CEZ	CEZ 4 J 0 0 2
C08L 101/00	,	C 0 8 L 101/00
C09K 21/12	•	C 0 9 K 21/12
00011 21,12	·	審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)
(21)出願番号	特願2002-64009(P2002-64009)	(71) 出願人 000149561
•		大八化学工業株式会社
(22)出願日	平成14年3月8日(2002.3.8)	大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号
		(72)発明者 大川 隆史
		愛知県半田市花園町 6 丁目16-3-203
	•	(72)発明者 辻 裕志
		愛知県半田市花園町6丁目16-3-105
		(74) 代理人 100065248
		弁理士 野河 信太郎
•	•	71-22- 711- 127-1-
	•	
	•	
		最終頁に続く
		ADA A COM

(54) 【発明の名称】 樹脂用難燃剤、それを配合した難燃性樹脂組成物および難燃性樹脂成形品

(57)【要約】

[課題] 少量の添加で優れた難燃性を樹脂に付与し、 低揮発性で、耐加水分解性に優れ、樹脂本来の機械的強 度、特に耐衝撃性を低下させず、かつ安価な非ハロゲン 系難燃剤として極めて有用である、ナフチルホスフェー* * ト化合物を有効成分とする樹脂用難燃剤を提供するとと を課題とする。

【解決手段】 有効成分として、一般式(I): 【化1】



(式中、nは1または2、RはC₁~C₁アルキル基、m は0~3の整数を示す)で表されるナフチルホスフェート化合物を含有し、そのナフチルホスフェート化合物に おける酸価が1KOHmg/g以下であり、かつその製 造工程に由来する不純物金属の含有量が、Mg、A1、 ZnおよびTiから選択される各金属については40pm以下であり、NaおよびKから選択される各金属については40ppm以下であることを特徴とする樹脂用難燃剤により、上記の課題を解決する。

1

【特許請求の範囲】

* 【化1】

【請求項1】 有効成分として、一般式(1):

(式中、nは1または2、RはC1~C1アルキル基、mは0~3の整数を示す)で表されるナフチルホスフェート化合物を含有し、そのナフチルホスフェート化合物における酸価が1KOHmg/g以下であり、かつその製造工程に由来する不純物金属の含有量が、Mg、A1、ZnおよびTiから選択される各金属については40ppm以下であり、NaおよびKから選択される各金属については40ppm以下であることを特徴とする樹脂用難燃剤。

[請求項2] 熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂に、請求項1に記載の樹脂用難燃剤を配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2 に記載の難燃性樹脂組成物を成 20 形してなる難燃性樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少量の添加で優れた難燃性を樹脂に付与し、低揮発性で、耐加水分解性に優れ、樹脂本来の機械的強度を低下させず、かつ安価な非ハロゲン系難燃剤として極めて有用である、ナフチルホスフェート化合物を有効成分とする樹脂用難燃剤、それを配合した難燃性樹脂組成物および難燃性樹脂成形品に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂用難燃剤としては、無機系難燃剤、有機ハロゲン系難燃剤、有機リン系難燃剤が知られている。無機系難燃剤で十分な難燃性を得るためには難燃剤を多量に添加する必要があり、その多量添加のために樹脂本来の諸物性を低下させるという問題がある。また、有機ハロゲン系難燃剤は優れた難燃性を樹脂に付与できるが、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素が発生して、金型を腐食させ、火災などによる燃焼の際には人体に有害なガスを発生するという問題がある。これらのことから有機リン系難燃剤が注目されている。

【0003】有機リン系難燃剤としては、モノマータイプ、高分子(オリゴマー)タイプおよびこれらの併用タイプが知られている。モノマータイプは、低分子量であるために、樹脂に配合した際の流動性が良好である反面、樹脂成形時に揮発して金型を汚染し、成形品の外観を損ない、成形工程の作業効率の低下を招くという欠点を有する。一方、オリゴマータイプは、高分子量であるために、低揮発性であり、モノマータイプの欠点を解消できる反面、高粘度の液体であり、流動性が低いので、

樹脂に均一に混合するには、粘度を低下させるための加 熱装置や特殊なポンプを必要とするなど、取り扱いに難 点がある。そこで、モノマータイプとオリゴマータイプ の長所を兼ね備えた併用タイプが開発されたが、この併 用タイプでは、それぞれのタイプが有する欠点は完全に 解消されない。

【0004】上記の欠点を解消する有機リン系難燃剤として、低揮発性のナフチルホスフェート化合物が開発された。例えば、特開昭61-200163号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂用またはポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との樹脂組成物用の難燃剤として、このナフチルホスフェート化合物が開示されている。

【0005】ナフチルホスフェート化合物は、オキシ塩化リンなどのオキシハロゲン化リンと、フェノールやクレゾールなどのフェノール類、メタノールやエタノールなどのアルコール類とを、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化亜鉛などのルイス酸触媒の存在下で反応させ、反応終了後に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液による中和と触媒除去を行う方法により、工業的に製造されている。

【0006】前記公報には、塩化アルミニウムの存在下で2-ナフトール1モルとオキシ塩化リン1モルとを反応させ、得られた反応生成物とフェノール2モルとを反応させ、反応終了後に水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより、ナフチルホスフェート化合物を得る方法が記載されている。しかしながら、この方法で得られたナフチルホスフェート化合物を樹脂に配合した場合、特に耐衝撃性や耐加水分解性において再現性が得られ難いという問題がある。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少量の添加で優れた難燃性を樹脂に付与し、低揮発性で、耐加水分解性に優れ、樹脂本来の機械的強度、特に耐衝撃性を低下させず、かつ安価な非ハロゲン系難燃剤として極めて有用である、ナフチルホスフェート化合物を有効成分とする樹脂用難燃剤を提供することを課題とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究の結果、ナフチルホスフェート化合物における酸価や特定の不純物金属が、難燃剤 としてナフチルホスフェート化合物を配合した樹脂組成

物における難燃性、耐衝撃性および耐加水分解性(耐久性)に悪影響を与えることを意外にも見出した。すなわち、本発明者らは、ナフチルホスフェート化合物の酸価が、これを配合した樹脂組成物の難燃性、耐衝撃性および耐加水分解性(耐久性)に特に悪影響を及ぼし、同じくMg、Al、ZnおよびTiから選択される各不純物金属が、樹脂組成物の耐衝撃性および耐加水分解性(耐久性)に特に悪影響を及ぼし、NaおよびKから選択される各不純物金属が、樹脂組成物の難燃性に特に悪影響を及ぼすことを見出した。

【0009】そして、本発明者らは、難燃剤として、(1)酸価が1KOHmg/g以下、(2)Mg、A1、ZnおよびTiから選択される各不純物金属の含有量が40ppm以下、(3)NaおよびKから選択される各不純物金属の含有量が40ppm以下という全ての条件を満足するナフチルホスフェート化合物を樹脂に配合したときに初めて、本発明の課題、すなわち難燃性、*

*耐加水分解性および耐衝撃性を満足する樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに到った。また、上記の条件を満たすナフチルホスフェート化合物が、公知の製造方法で得られた化合物を、酸処理、中和処理および湯洗処理のような処理に付すことにより簡便に得られることを見出し、本発明を完成するに到った。【0010】なお、公知の方法により製造されるナフチルホスフェート化合物における酸価は1KOHmg/g以下が一般的であるが、Mg、A1、ZnおよびTiから選択される各不純物金属の含有量は50~80ppm程度が一般的である。

[0011]かくして本発明によれば、有効成分として、一般式(I):

[0012] [化2]

$$\left[\begin{array}{c} O \\ O \\ P \end{array}\right]_{n}^{O} \left[\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right]_{3-n}^{(R)m}$$

【0013】(式中、nは1または2、RはC、~C、アルキル基、mは0~3の整数を示す)で表されるナフチルホスフェート化合物を含有し、そのナフチルホスフェート化合物における酸価が1KOHmg/g以下であり、かつその製造工程に由来する不純物金属の含有量が、Mg、Al、ZnおよびTiから選択される各金属については40ppm以下であり、NaおよびKから選択される各金属については40ppm以下であることを 30特徴とする樹脂用難燃剤が提供される。

【0014】また、本発明によれば、熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂に、上記の樹脂用難燃剤を配合してなる難燃性樹脂組成物が提供される。さらに、本発明によれば、上記の難燃性樹脂組成物を成形してなる難燃性樹脂成形品が提供される。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明の樹脂用難燃剤は、有効成分として、一般式(I)で表されるナフチルホスフェート化合物を含有し、そのナフチルホスフェート化合物に 40 おける酸価が1KOHmg/g以下であり、かつその製造工程に由来する不純物金属の含有量が、Mg、Al、ZnおよびTiから選択される各金属については40ppm以下であり、NaおよびKから選択される各金属については40ppm以下であるととを特徴とする。

【0016】一般式(I)における置換基RのC₁~C。 アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロビル、 n-ブチルのような直鎖状のアルキル基、iso-プロ ビル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブ チルのような分岐状のアルキル基が挙げられる。本発明 の樹脂用難燃剤としては、一般式(I)におけるm=0 の化合物、すなわち置換基Rを有さない化合物が、相対 的にリン含有量が多くなるので特に好ましい。

【0017】本発明の樹脂用難燃剤としては、一般式(I)で表されるナフチルホスフェート化合物の単独化合物、または一般式(I)で表される2種以上のナフチルホスフェート化合物の混合物として用いることができる。とのような混合物は、一旦単離精製された化合物を混合して得られたものであっても、合成によって得られた単離精製前の混合物であってもよい。

【0018】本発明の樹脂用難燃剤は、市販の化合物を出発原料として、例えば、米国特許第3.356.47 1号公報などに記載の公知の方法により製造することができる。この公報には、2-ナフトール、フェノールおよびオキシ塩化リンを同時に反応容器に充填し、これらを反応させてナフチルホスフェート化合物を得る方法が記載されている。

【0019】上記の方法により得られるナフチルホスフェート化合物は、通常、一般式(I)において、n=1またはn=2で表わされる化合物のいずれか一方を主成分とし、n=1の化合物の場合には、一般式(I)においてn=0の化合物(トリフェニルホスフェート)、n=2の化合物およびn=3の化合物(トリ(2ーナフチル)ホスフェート)を不純物として含有する。また、n=2の化合物の場合には、一般式(I)においてn=0、n=1およびn=3の化合物を不純物として含有する。これらのn=1またはn=2の化合物における不純物の含有割合は、所望の樹脂組成物の性能を維持する範

囲、すなわちナフチルホスフェート化合物を樹脂に配合 (混練)して得られる樹脂組成物の諸物性に影響を及ぼ さない限りにおいては、特に限定されない。しかしなが ら、トリフェニルホスフェートは金型への付着が生じて 作業効率を低下させる可能性があり、またトリ(2-ナ フチル)ホスフェートはリン含有率が低いために難燃性 を低下させる可能性があるので、これらの含有量は少ないほど好ましい。

【0020】トリフェニルホスフェートやトリ(2-ナフチル)ホスフェートのようなトリナフチルホスフェー 10トの含有量を低減させるナフチルホスフェート化合物の製造方法としては、例えば、以下のような方法がある。

(A) n = 1、m = 0 の化合物 (モノナフチルジフェニルホスフェート)

(1) ルイス酸触媒の存在下で、1モルのジフェニルホスホロクロリデートに対して1モルのナフトールを反応させる方法

(2)ルイス酸触媒の存在下で、1モルのナフトールに対して過剰量(例えば、1.3~2モル)のオキシ塩化リンを反応させ、未反応のオキシ塩化リンを除去した後 20に、さらに2モルのフェノールを反応させる方法

【0021】(B) n=2、m=0の化合物(ジナフチルフェニルホスフェート)

(3)ルイス酸触媒の存在下で、1モルのモノフェニル ホスホロジクロリデートに対して2モルのナフトールを 反応させる方法

(4)ルイス酸触媒の存在下で、1モルのフェノールに対して過剰量(例えば、1.3~2モル)のオキシ塩化リンを反応させ、未反応のオキシ塩化リンを除去した後に、さらに2モルのナフトールを反応させる方法

[0022] (C) n = 1、m = 0の化合物とn = 2、m = 0の化合物の混合物

(4) ルイス酸触媒の存在下で、1モルのナフトールに対して過少量(例えば、0.5~1モル)のオキシ塩化リンを反応させ、さらに0.5~2モルのフェノールを反応させる方法

(5) ルイス酸触媒の存在下で、1 モルのフェノールに対して過少量(例えば、 $0.5\sim1$ モル)のオキシ塩化リンを反応させ、さらに $0.5\sim2$ モルのナフトールを反応させる方法

【0023】本発明の樹脂用難燃剤の有効成分であるナフチルホスフェート化合物における酸価は1KOHmg /g以下であり、かつその製造工程に由来する不純物金属の含有量は、Mg、Al、ZnおよびTiから選択される各金属については40ppm以下である。とれらの酸性成分や金属成分は、原料として用いられるナフトール、オキシ塩化リン、フェノール(またはアルキル置換フェノール)、触媒として用いられる金属ハロゲン化物、溶剤、後記の精製処理で用いられる化 50

合物などに由来し、反応生成物中に混在する。 これらの 酸性成分や金属成分は、後記の水蒸気蒸留の前に、以下

の精製処理に付すことにより除去することができる。 【0024】触媒として用いられる金属ハロゲン化物に由来する金属成分としては、Mg、Al、ZnおよびTiが挙げられる。それらの含有量は、40ppm以下であり、20ppm以下がより好ましく、10ppm以下がさらに好ましい。金属成分の含有量が40ppmを超えると、樹脂組成物(成形品)の耐衝撃性および耐加水

分解性(耐久性)が低下するので好ましくない。

【0025】上記の金属成分を除去する方法としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、蓚酸、クエン酸などの酸性水溶液で反応生成物を処理する方法(「酸処理」または「酸洗浄」ともいう)が挙げられる。酸性水溶液の濃度は、1.0~5.0%程度であり、例えば、3.5%塩酸水が挙げられる。具体的には、温度70~80℃で水相/有機相が0.1~0.3となる量の酸性水溶液を反応生成物に加えて30~90分間攪拌する。撹拌後、水相/有機相が0.3~0.7となるまで水を追加し、温度を保持しながら30~60分間静置して水相と有機相とを分離する。

【0026】酸性成分は酸価で示され、本発明のナフチルホスフェート化合物における酸価は1KOHmg/g以下であり、0.5KOHmg/g以下がより好ましく、0.1KOHmg/g以下がさらに好ましい。酸価が1KOHmg/gを超えると、得られる樹脂成形品の難燃性、耐衝撃性および耐加水分解性(耐久性)が著しく低下するので好ましくない。

【0027】酸価を低減させる、すなわち酸性成分を除去する方法としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液で反応生成物を中和する方法(「アルカリ洗浄」ともいう)が挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は、0.5~3.0%程度であり、例えば、1%水酸化ナトリウム水溶液が挙げられる。具体的には、温度70~85℃で水相/有機相が0.1~0.3となる量のアルカリ水溶液を反応生成物に加えて10~60分間攪拌する。撹拌後、水相/有機相が0.3~0.7となるまで水を追加し、温度を保持しながら混合液を30~90分間静置して水相と有機相とを分離する。

【0028】上記の中和処理で用いるアルカリ水溶液のアルカリ成分に由来する金属成分としては、Naおよび、Kが挙げられる。それらの含有量は、4.0万万m以下であり、20万ヶm以下がより好ましく、10万ヶm以下がさらに好ましい。金属成分の含有量が40万ヶmを超えると、樹脂組成物(成形品)の難燃性が低下するなどの問題が発生するので好ましくない。

[0029]上記の金属成分を除去する方法としては、例えば、水洗(温水を用いる場合には「湯洗」ともいう)が挙げられる。また、水洗の際に、水に対して10

(5)

~30%程度のトルエンのような有機溶剤を加えること により、水洗効果を向上させることができる。具体的に は、温度70~85℃で水相/有機相が0.3~0.7 となる量の水を反応生成物に加えて10~60分間攪拌 する。撹拌後、温度を保持しながら混合液を30~12 0分間静置して水相と有機相とを分離する。この操作を 必要に応じて数回繰り返す。

【0030】本発明の樹脂用難燃剤の有効成分であるナ フチルホスフェート化合物は、公知の製造方法により得 られた化合物を、以上の酸処理、中和処理および湯洗処 10 理のような精製処理に付すことにより得ることができ る。さらに、低沸点成分を除去するために、後記する減 圧蒸留などの蒸留処理に付すのが好ましい。しかしなが ら、これらの処理により、本発明の樹脂用難燃剤が限定 されるものではない。

【0031】本発明の樹脂用難燃剤は、少量の添加で優 れた難燃性を樹脂に付与し、低揮発性で、耐加水分解性 に優れ、樹脂本来の機械的強度、特に耐衝撃性を低下さ せず、かつ安価な非ハロゲン系難燃剤として用いること のいずれにも有効な難燃剤として用いることができる。 【0032】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェ ニレンエーテル系樹脂(例えば、変性ポリフェニレンエ ーテル(変性PPE))、ポリエチレン、ポリプロピレ ン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(ハイインパ クトポリスチレン: HIPS)、ACS樹脂、AS樹 脂、ABS樹脂(ABS)、ポリカーボネート(P C)、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレ ート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテ ルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ アリレート、ポリエチレンテレフタレート (PET)、 ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリアセター ル、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルニトリル、ポ リチオエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポ リカルボジイミド、液晶ポリマー、ならびにこれらのポ リマーブレンドおよびポリマーアロイなどが挙げられ る。

【0033】熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリウレ タン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポ キシ樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート 樹脂ならびにこれらのポリマーブレンドおよびポリマー アロイなどが挙げられる。本発明の樹脂用難燃剤は、得 られる樹脂組成物の難燃性およびその他の物性のバラン スの点において、上記の樹脂の中でも、特にPC/AB SポリマーアロイおよびABSに適している。

【0034】本発明の樹脂用難燃剤の添加量は、難燃性 を付与しようとする樹脂の種類、必要とされる難燃性の 度合いに応じて適宜決定される。樹脂が熱可塑性樹脂で ある場合には、通常、樹脂100重量部に対して1~4 **0重量部の範囲が好ましく、5~40重量部の範囲がよ 50 チレン共重合体、ポリトリフルオロモノクロロエチレン**

り好ましく、10~30重量部の範囲がさらに好まし い。樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、通常、樹脂1 00重量部に対して1~100重量部の範囲が好まし く、5~50重量部の範囲がより好ましく、10~30 重量部の範囲がさらに好ましい。樹脂用難燃剤の添加量 が1 重量部より低い場合には、充分な難燃化効果が得ら れないので好ましくない。また、添加量が多くなると、 得られる樹脂組成物の成形品の機械的強度が低下した り、樹脂の分解が促進されたりするなどの弊害が生じる ので、添加量はなるべく少ない方が好ましい。

【0035】本発明の樹脂用難燃剤を、所望により一般 的な各種添加剤と共に樹脂に添加し、公知の方法で混合 し、溶融混練することにより、難燃性樹脂組成物が得ら れる。各種添加剤としては、例えば、本発明の樹脂用難 燃剤以外の他の難燃剤、難燃助剤、滴下防止剤、充填 剤、酸化防止剤(安定剤)、帯電防止剤、滑剤(軟化 剤)、顔料、紫外線吸収剤(光安定剤)、補強材などが 挙げられる。

【0036】他の難燃剤としては、トリフェニルホスフ ができる。との難燃剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂 20 ェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニ ルホスフェート、トリキシリルホスフェート、ジクレジ ル-2,6-ジメチルフェニルホスフェート、トリス (2,6-ジメチルフェニル) ホスフェートなどのモノ マータイプの有機リン系難燃剤、レゾルシンピス(ジフ ェニルホスフェート)、ピスフェノールAピス(ジフェ ニルホスフェート)、レゾルシンビス[(ビス-2,6 -ジメチルフェニル) ホスフェート]、ハイドロキノン ピス[(ピスー2, 6ージメチルフェニル) ホスフェー ト]、4,4'-ピフェノールピス[(ピス-2,6-ジ メチルフェニル) ホスフェート]などのオリゴマータイ プの有機リン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化ア ルミニウム、リン酸メラミン、メラミンシアヌレート、 ポリリン酸アンモニウム、メラミン、熱硬化性樹脂被覆 赤リン、オレフィン被覆赤リン、酸化チタン被覆赤りん およびチタンアルミニウム縮合物被覆赤リンなどの安定 化赤リン粉末などの赤リン粉末、シリコーン樹脂、シリ コーングリース、シリコーンゴムおよびシリコーン油な どのシリコーン系難燃剤などが挙げられる。

> 【0037】難燃助剤としては、黒鉛、活性炭、硼酸塩 類、低融点ガラス、ならびにオイルファーネス法、ガス ファーネス法、チャンネル法またはアセチレン法により 製造されたカーボンブラックなどの炭素粉末などが挙げ

> 【0038】滴下防止剤としては、公知のフッ索系樹脂 が好適に用いられる。フッ索系樹脂としては、ポリテト ラフルオロエチレン(PTFE)、ポリテトラフルオロ エチレンーポリヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポ リテトラフルオロエチレンーポリフルオロアルキルビニ ルエーテル共重合体、ポリテトラフルオロエチレンーエ

(6)

などが挙げられる。また、その形態はエマルジョン状、 懸濁状、ミクロフィブリル状、粉末状、粒状など、いず れの形態であってもよい。これらは単独または2種以上 を組み合わせて用いることができる。

【0039】充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミックス繊維、マイカ、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレークなどの粉状、粒状、板状の無機充填剤ならびに木粉などの有機充填剤が挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせて用いること 10ができる。

【0040】その他の添加剤としては、ベンタエリスリトールジホスファイト誘導体などのリン系、ヒンダードフェノール誘導体などのフェノール系、アミン系および硫黄系などの酸化防止剤(安定剤);カチオン系活性剤、非イオン系活性剤などの帯電防止剤;脂肪酸誘導体および高融点ワックス系などの滑剤(軟化剤);酸化チタン、フタロシアニン系などの顔料;ベンゾフェノン系、サリチレート系、ベンゾトリアゾール系およびアクリロニトリル系などの紫外線吸収剤(光安定剤);ガラス繊維、金属繊維およびウィスカーなどの補強材などが挙げられる。

[0041] 難燃性樹脂組成物の製造に際して、各成分の配合順序や混合方法は特に限定されない。例えば、本発明の樹脂用難燃剤、熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂、ならびに必要に応じて上記の各種添加剤を、*工程(1)

* 公知の方法で混合し、溶融混練することにより得られる。混合および溶融混練には、単軸押出機、ベント付二軸押出機のような二軸押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダーミキサーおよびロールなどの汎用の装置を単独または組み合わせて用いることができる。

【0042】得られた樹脂組成物を、さらに熱可塑性樹脂では射出成形、押出成形などの方法、熱硬化性樹脂では注型(キャスティング)、圧縮成形、トランスファー成形、積層成形のような公知の方法で成形加工することにより、所望の形状、例えば、板状、シート状またはフィルム状の成形体が得られる。

【0043】本発明の樹脂用難燃剤の有効成分であるナフチルホスフェート化合物の製造方法について、前記の方法(A)(2)を例にしてさらに具体的に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

【0044】方法(A)(2)では、例えば、ルイス酸触媒の存在下で、1モルのナフトールに対して1、3モル以上のオキシ塩化リンを反応させ(工程(1))、未反応のオキシ塩化リンを除去した後に、さらに得られたモノナフチルホスホロジクロリデート(以下、「工程(1)の中間体」ともいう)と2モルのフェノールとを反応させる(工程(2))。この反応は、主として次式による。

[0045]

[化3]

[0046] 工程(1)では、1モルのナフトールに対して1.3モル以上のオキシ塩化リンを反応させることにより、工程(1)の中間体であるモノナフチルホスホロジクロリデートと塩化水紫が生成し、未反応のオキシ塩化リンが残る。次いで、未反応のオキシ塩化リンを例えば蒸留により除去する。ここで生成(副生)した塩化水素は、公知の方法により反応系外に除去するのが好ま50

しい。続く工程(2)では、工程(1)の中間体である モノナフチルホスホロジクロリデートとフェノールとの 反応により、ナフチルジフェニルホスフェートと塩化水 素が生成する。ここで生成(副生)した塩化水素は、公 知の方法により除去される。

【0047】まず、工程(1)について説明する。この) 反応で用いられるナフトールとしては、1-ナフトー

体1 モルに対して2~3モル、好ましくは2.02~ 2.40モルとなる。

ル、2-ナフトールおよびこれらの混合物のいずれであってもよいが、得られるリン酸エステル(1)の融点が高いこと、および工業的に安価に入手できることから、2-ナフトールが特に好ましい。すなわち、1-ナフチルジフェニルホスフェートと2-ナフチルジフェニルホスフェートの融点は、それぞれ52℃と63℃であり、樹脂の成形工程の作業環境(常温)において、取扱いが簡便な固体であり、低揮発性であるという要件を満たすためには、後者が好ましい。

【0048】この反応では、ナフトールに対して過剰量 10 のオキシ塩化リンが用いられ、このオキシ塩化リンが溶媒としても機能するので、他の反応溶媒を特に必要としない。また、ナフトールがオキシ塩化リンに溶解するので、反応容器やコンデンサーなどの反応装置にナフトールが付着するという問題も起こらない。

【0049】ルイス酸触媒としては、具体的には、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素などの金属ハロゲン化物が挙げられる。これらの金属ハロゲン化物は2種以上を混合して用いてもよく、塩化マグネシウムおよび/または塩化ア 20ルミニウムが好ましく、選択的にモノナフチルホスホロジクロリデートの生成を促進するという点で、塩化マグネシウムが特に好ましい。

【0050】反応温度は、好ましくは70~150℃、より好ましくは80~120℃である。反応温度が70℃を下回ると、反応性が低下するので好ましくない。また、反応温度が150℃を超えると、エステル交換反応が起こり、工程(1)の中間体の含有率が低下するので好ましくない。反応時間は、反応温度などの条件にもよるが、通常、2~5時間程度で十分である。この反応は、防湿のため、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0051】この反応の終了後に、未反応のオキシ塩化リンを除去する。具体的には、未反応のオキシ塩化リンを低揮発成分として減圧下で蒸留(減圧蒸留)により除去するのが簡便である。この減圧蒸留は、温度100~150℃程度、圧力10kPa以下、好ましくは5~1kPaの減圧下で行うのが好ましい。除去したオキシ塩化リンを回収して、そのまま次の反応の原料として再利用することもできる。反応系中にオキシ塩化リンが残留していると、工程(2)の反応において、オキシ塩化リンがフェノールと反応して、高揮発性のトリフェニルホスフェートが生成するので好ましくない。

【0052】次に、上記の工程(2)について説明する。この反応におけるフェノールの使用比率は、工程(1)の中間体1モル(但し、中間体中の塩素原子1モル)に対して1~1.5モル、好ましくは1.01~1.2モルである。すなわち、工程(1)の中間体がすべてモノナフチルホスホロジクロリデートであると仮定した場合。フェノールの使用比率は、工程(1)の中間

【0053】フェノールの使用比率が工程(1)の中間体1モルに対して1モル未満であると、反応が完結せずに、反応混合物中に未反応のP-C1結合が残るので好ましくない。また、フェノールの使用比率が工程(1)の中間体1モルに対して1.5モルを超えると、生成したナフチルジフェニルホスフェートのナフチル基がフェニル基に置換されて、高揮発性のトリフェニルホスフェートが生成するので好ましくない。

【0054】工程(1)の中間体における塩素の含量は、例えば、オキシ塩化リンを除去した後の反応溶液をエタノールに溶解し、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加えてアルカリ性にし、約30分間還流し、冷却した後、硝酸を加えて酸性にし、硝酸銀溶液で滴定することにより測定することができる。

【0055】反応温度は、好ましくは100~200 ℃、より好ましくは110~160℃である。反応温度が100℃を下回ると、反応性が低下するので好ましくない。また、反応温度が200℃を超えると、エステル交換反応が起こり、高揮発性のトリフェニルホスフェートが生成するので好ましくない。反応時間は、反応温度などの条件にもよるが、通常、3~8時間程度で十分である。この反応は、防湿のため、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。また、この反応では、系内を減圧状態にするか、あるいは窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込んで、生成(副生)する塩化水素を除去するのが好ましい。

【0056】との反応では、揮発したフェノールの結晶が折出して、反応容器やコンデンサーなどの反応装置に付着し、反応装置内を閉塞するという問題が起こり易い。この問題を解消するために、この反応は、不活性な溶媒を還流させながら行うのが好ましい。このような溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ロージクロロベンゼンなどが挙げられる。溶媒の使用量は、フェノールに対して5~20重量%程度である。【0057】また、上記の問題を解消するために、コンデンサーの冷却水温度をフェノールの融点(約41℃)以上にし、さらにフェノールを捕捉するための第2のコンデンサーを備えるのが望ましい。

【0058】得られる反応生成物は、溶媒や過剰(未反応)のフェノールなどの低沸点成分を含有しているので、これらを減圧蒸留など公知の方法で除去するのが好ましい。減圧蒸留としては、例えば、温度120~160℃程度(例えば150℃)、圧力8kPa以下(例えば、約2.7kPa)の減圧下で行う水蒸気蒸留が挙げられる。

1. 2 モルである。すなわち、工程(1)の中間体がす 【0059】減圧蒸留の前に、得られた反応生成物を水 べてモノナフチルホスホロジクロリデートであると仮定 洗するか、あるいはトルエン、キシレン、クロロベンゼ した場合、フェノールの使用比率は、工程(1)の中間 50 ン、o-ジクロロベンゼンなどの溶剤を用いて、反応生

12

成物を洗浄してもよい。水洗または洗浄する際の温度 は、反応生成物の結晶が析出するのを防ぐため、70~ 90℃程度であるのが好ましい。また、メタノールー 水、エタノールー水などの混合溶剤を用いて、得られた 反応生成物を再結晶させてもよい。

[0060]

【実施例】本発明を以下の合成例、比較合成例、試験例 および比較試験例によりさらに具体的に説明するが、と れらの合成例および試験例により本発明の範囲が限定さ れるものではない。

【0061】合成例1(難燃剤1の合成)

(a)反応工程

攪拌機、還流管および温度計を備えた3リットルの四つ □フラスコに、2-ナフトール432.5g(3モ ル)、オキシ塩化リン920.0g(6モル)および無 水塩化マグネシウム1.5gを充填し、この混合溶液を 窒素雰囲気下で撹拌しながら120℃まで2時間かけて 加熱昇温し、同温度(120℃)で1時間攪拌した。そ の後、同温度(120°C)で、圧力が約1.3kPaに 到達するまで減圧して、過剰のオキシ塩化リンを回収し た。反応混合物を室温まで冷却し、さらに、フェノール 564.0g(6モル) およびトルエン30gを加え、 窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃まで2時間かけて 加熱昇温し、同温度(150℃)の減圧下(約27kP) a)で2時間還流を行った。還流後、反応混合物を80 ℃まで冷却し、窒素を用いて常圧にした。

【0062】(b)精製工程

(b-1)酸処理工程

得られた反応混合物に、同温度(80℃)で、水相/有 機相(容量比)が0.1となる量の3.5%塩酸水を加 30 示す。 えて60分間攪拌した。撹拌後、水相/有機相が0.5 となるまで水を追加し、そのままの温度を保持しながら 30分間静置して水相と有機相とを分離した。

【0063】(b-2)中和工程

次に、得られた有機相に、同温度(80℃)で、水相/ 有機相が0.1となる量の1%水酸化ナトリウム水溶液 を加えて30分間撹拌した。撹拌後、水相/有機相が 0. 5となるまで水を追加し、混合液をそのままの温度 で30分間静置して水相と有機相とを分離した。

【0064】(b-3) 湯洗工程

引き続き、得られた有機相に、同温度(80℃)で、水 相/有機相が0.5となる量の水を加えて3分間撹拌し 、た。撹拌後、混合液をそのままの温度を保持しながら3 0分間静置して水相と有機相とを分離した。 さらにこの **湯洗操作を2回繰り返した。よって、湯洗を合計3回行** なったことになる。

【0065】(b-4)蒸留工程

次に、得られた有機相を150℃の減圧下(約2.7k Pa)で水蒸気蒸留を行い、有機層(反応生成物)から 低沸点の成分を除去し、微黄色の固体1080.0gを 50 (b)精製工程と同様にして、微黄色の固体1081.

得た。固体のすべてが目的化合物であると仮定した場合 の粗収率は96%程度であった。なお、各工程の諸条件 を表1に示す。

【0066】得られた反応生成物の組成を、次の条件で 測定した液体クロマトグラフィーの各成分の面積%から

カラム:東ソー株式会社製、ODS-80TM^ 溶離液:メタノール90体積%-水10体積% 検知器の波長: 254 n m

【0067】また、次の方法により、得られた反応生成 10 物の酸価およびその金属(Mg、Na)の含有量を測定 した。

(1)酸価

約10gの試料を精秤し、三角フラスコに取り、エチル アルコールに溶解した後、B.T.B(プロモチモール ブルー)溶液を指示薬として、N/10水酸化ナトリウ ム溶液で滴定し、滴定量から酸価を求めた。

【0068】(2) Na含有量およびMg含有量 約1gの試料を1gテフロン(登録商標)製容器に精秤 し、濃硫酸を加えて試料を炭化させた。その後、さらに 20 硝酸を数回に分けて加え、試料の色が消えるまで加熱し た。その後、さらに過塩素酸を加え、約250℃に加熱 した後、約25℃まで冷却し、混合溶液を50m1のメ スフラスコに移し替え、イオン交換水を加えて全量を5 0mlにした。そして、原子吸光光度計(セイコー電子 株式会社製、SAS7500型)を用いて分析し、分析 値と標準添加法の検量線とからNa含有量およびMg含 有量を求めた。得られた反応生成物の組成、酸価および その金属含有量を、使用したルイス酸触媒と共に表2に

【0069】合成例2(難燃剤2の合成)

(a) 反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を 得た。

(b)精製工程

(b-3) 湯洗工程において、湯洗回数を2回にすると と以外は合成例1の(b)精製工程と同様にして、微黄 色の固体1082.1gを得た。なお、各工程の諸条件 を表1に示す。また、合成例1と同様にして、得られた 反応生成物の酸価およびその金属(Mg、Na)の含有 **量を測定した。得られた結果を使用したルイス酸触媒と** 共に表2に示す。

【0070】合成例3(難燃剤3の合成)

(a) 反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を 得た。

(b)精製工程

(b-1)酸処理工程において、1.0%塩酸水を用 い、攪拌時間を30分間とすること以外は合成例1の

5gを得た。なお、各工程の諸条件を表1に示す。ま た、合成例1と同様にして、得られた反応生成物の酸価 およびその金属(Mg、Na)の含有量を測定した。得 られた結果を使用したルイス酸触媒と共に表2に示す。

【0071】比較合成例1(難燃剤4の合成)

(a) 反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を 得た。

(b)精製工程

と以外は合成例1の(b)精製工程と同様にして、微黄 色の固体1082.4gを得た。なお、各工程の諸条件 を表1に示す。また、合成例1と同様にして、得られた 反応生成物の酸価およびその金属(Mg、Na)の含有 量を測定した。得られた結果を使用したルイス酸触媒と 共に表2に示す。

【0072】比較合成例2(難燃剤5の合成)

(a)反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を 得た。

(b)精製工程

(b-3) 湯洗工程において、攪拌時間を1分間にし、 湯洗回数を1回にすること以外は合成例1の(b)精製 工程と同様にして、微黄色の固体1083.0gを得 た。なお、各工程の諸条件を表1に示す。また、合成例 1と同様にして、得られた反応生成物の酸価およびその 金属(Mg、Na)の含有量を測定した。得られた結果 を使用したルイス酸触媒と共に表2に示す。

*【0073】比較合成例3(難燃剤6の合成)

(a) 反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を

16

(b)精製工程

(b-1)酸処理工程において、塩酸水の代わりに水相 /有機相が0.5となる量の水を用いること以外は合成 例1の(b)精製工程と同様にして、微黄色の固体10 80.9gを得た。なお、各工程の諸条件を表1に示 (b-3) 湯洗工程において、湯洗回数を1回にすると 10 す。また、合成例1と同様にして、得られた反応生成物 の酸価およびその金属(Mg、Na)の含有量を測定し た。得られた結果を使用したルイス酸触媒と共に表2に 示す。

【0074】比較合成例4(難燃剤7の合成)

(a) 反応工程

合成例1の(a)反応工程と同様にして、反応混合物を 得た。

(b)精製工程

(b-2)中和工程を行わず、(b-3) 湯洗工程にお 20 いて、湯洗回数を1回にすること以外は合成例1の

(b)精製工程と同様にして、微黄色の固体1080. 6gを得た。なお、各工程の諸条件を表1に示す。ま た、合成例1と同様にして、得られた反応生成物の酸価 およびその金属(Mg、Na)の含有量を測定した。得 られた結果を使用したルイス酸触媒と共に表2に示す。 [0075]

【表1】

	-	合成例 1	合成例 2	合成例 3	比較 合成例 1	比較 合成例 2	比較 合成例 3	比較 合成例 4
	A/0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1
酸	塩酸濃度(%)	3.5	3.5	1.0	3.5	3.6	×	3.5
処	提拌時間 (分)	60	60	30	60	60	60	60
珥	A/0	0.5	←	+	+	ŧ	×	0.5
l	静置時間(分)	30	-	-	+	ţ	+	+
	A/O	0.1	+	+	+	4	4-	_ x
中	苛性*濃度(%)	1.0	+	←	←	ŧ	+	×
ĺ	提拌時間(分)	30	+	+	4	ŧ	←	×
和	A/0	0.5	4-	+	+	¥	*	×
1	静置時間(分)	30	+	←	+	ţ	4-	×
T.,	A/0	0.5	←	4	4-		+	+
粉	挽拌時間(分)	3	3	3	3	1	3	3_
洗	静置時間(分)	30	+	4-	+	+	←	+
ا ش	湯洗回数 (回)	3	2	3	1	1	3	1

*:水酸化ナトリウム

←:曷左

×:未処理または契約の未使用

A/O:水相/有機相(容量比)

[0076]

【表2】

18

	合成例	合成例 2	合成例 3	比較 合成例 1	比較 合成例 2	比较 合成例 3	比較 合成例 4
ルイス酸触媒	MgCl,	+	ŧ	ŧ.	t.	+	+
組成 (%) TPP	0.6	0.5	0.2	0.6	0.8	0.6	0.4
NDPP	88.1	92.5	90.5	91.0	88.1	88.6	92.B
DNPP	11.2	6.9	8.8	8.3	11.0	10.7	6.8
TNP	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	
酸価 (KOHmg/g)	0.01	0.01	0.10	0.02	0.02	0.09	1.8
Mg含有量(ppm)	0.5	2.0	17.4	1.3	3.0	47.0	1.3
Na含有量(ppm)	4.4	33.0	9.8	44.0	70.0	6.8	n.d.

←:因友

n.d.: 檢出限界 0.1ppm以下

【0077】表2における組成を示す化合物の略称を以下に示す。

TPP: トリフェニルホスフェート

NDPP:2-ナフチルジフェニルホスフェート

DNPP: ジ(2-ナフチル)フェニルホスフェート

TNP: トリ (2-ナフチル) ホスフェート

【0078】試験例1~3および比較試験例1~4 PC/ABSポリマーアロイ(ダイセル化学工業株式会社製、商品名:ノバロイS1500)100重量部に対して、合成例1~3および比較合成例1~4で得られた20所定量のナフチルホスフェート化合物、および滴下防止剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE、三井デュポンフロロケミカル株式会社製、商品名:PTFE6-J)0.4重量部を、ヘンシェル型ミキサーで混合し、ベント付二軸押出機で溶融混練して樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを射出成形機で成形し、難燃性(垂直燃焼性)試験用試験片および機械的特性測定用試験片をそれぞれ作製し、下記の試験方法に基づいて物性を測定した。得られた結果を樹脂組成物の配合成分とその割合と共に表3および表4に示す。なお、30難燃剤については、樹脂組成物の垂直燃焼性(UL)試

【0079】(1)垂直燃焼性(UL)試験

試験方法: UL-94に準拠(5検体の平均消炎時間)

験の評価がV-0を達成するように添加量を決定した。

試験片:厚さ1.6mm

評価:規定によるランク V-0、V-1およびV-2

【0080】(2)アイゾット衝撃値

*試験方法: JIS K-7110に準拠

試験片:厚さ3.2mm、ノッチ付き

単位: kgf·cm/cm

【0081】(3)強制劣化試験

アイゾット用試験片を特定の条件下に暴露し、特定条件

で調整した後、アイゾット衝撃値を測定した。 暴露条件:温度80°C、湿度100%、24時間 調整条件:温度23°C、湿度50%、48時間

試験方法: JIS K-7110に準拠

0 試験片:厚さ3.2mm、ノッチ付き

単位:kgf·cm/cm

【0082】(4)耐加水分解性(耐久性)テスト 樹脂組成物を特定の条件下に暴露し、乾燥して、MFR (メルトマスフローレート、g/10分)を測定した。 予め、暴露前のMFRを測定しておき、暴露前後でのM FRの変化が大きいものほど耐加水分解性(耐久性)が 劣ると判断した。

試料:樹脂ペレット(直径:約2mm、長さ:約3m

m)

30 暴露条件: 120℃の2気圧飽和水蒸気、6時間または 12時間

1 7 時间

乾燥条件:95℃、3時間

測定方法: JIS K-7210に準拠 測定条件: 230℃、荷重5.0kg

単位:g/10分

[0083]

* 【表3】

				試験例	試験例	試験例
組	(1)樹脂成分	PC/AB	3	100	100	100
P (2	(-/////	難燃剤1	·	14	-	
成	(2)離燃剤成分	難燃剤2		-	14	-
/		難燃剤3			-	14
部	(3)その他の成分	商下防止剤		0.4	0.4	0.4
	(1)垂直爆烧性	ランク		V-0	V-0	V-0
	(2)アイゾット衝撃位	kgf·cn/cn		40.7	40.4	39.8
物性	(3)強制劣化試験	kgf·cm/cm		41.4	40.8	37.8
	(4)耐加水分解性 (MFR)	辞 建前	g/10min	17.9	17.3	17.3
		6時間後	g/10min	36.8	36.2	52.7
	(MFR)	12時間後	g/10min	89.6	83.9	123.1

20

						_	
		<u></u>		比較 試験例	比較	比較 試験例 3	比較 試験例
_	/ 1 \ 144 mm = 0 / 0	D 0 74 D 0		100	2		100
齟	(1)概脂成分	PC/ABS	>	100	100	100	100
転		軽燃剤 4		14	-		
成/部	(2)難燃剤成分	羅燃剤 5		-	14	1	
		難燃射 6		-	_	14	
		難燃料7			_	-	14
	(3)その他の成分	海下防止剤		0.4	0.4	0.4	0.4
	(1)垂直燃烧性	ランク		V-1	V-1	V-0	V-1
	(2)アイソット衝撃値	kgf·cm/cm		40.6	38.3	38.9	12.5
47 7	(3)強制劣化試験	kgf-cm/cm		39.7	28.1	20.0	13.8
性	(4)耐加水分解性	暴露前	g/10min	19.7	19.4	20.6	26.7
		8時間後	g/10min	45.7	45.3	50.3	178.4
	(MFR)	12時間後	g/10min	101.1	148.4	184.7	397.6

【0085】表3および表4の結果から、試験例1~3 の樹脂組成物は、少量の難燃剤の添加で優れた難燃性を 示し、耐衝撃性に優れ、実用に耐え得る強度を有してい ることがわかる。一方、ナトリウム含有量の多い難燃剤 4および難燃剤5を添加した比較試験例1および2の樹 脂組成物は、試験例1~3と同じ添加部数では難燃レベ ルがV‐0からV‐1に低下している。

【0086】マグネシウム含有量の多い難燃剤6を添加 した比較試験例3の樹脂組成物は、試験例1~3と同じ 添加部数では難燃レベルは同等で、耐衝撃性が若干低下 する程度であるが、強制劣化試験の暴露処理後(12時 間後)における衝撃値が大きく低下している。このこと は、耐加水分解性(耐久性)にも劣っていることを意味 する。また、酸価の高い難燃剤7を添加した比較試験例* *4の樹脂組成物は、試験例1~3と同じ添加部数では難 燃レベルがV-0からV-1に低下し、耐衝撃性や耐加 水分解性(耐久性)にも劣っており、ナフチルホスフェ ート本来の性能が十分に発揮されていない。

[0087]

【発明の効果】本発明によれば、少量の添加で優れた難 燃性を樹脂に付与し、低揮発性で、耐加水分解性に優 れ、樹脂本来の機械的強度を低下させず、かつ安価な非 20 ハロゲン系難燃剤として極めて有用である、ナフチルホ スフェート化合物を有効成分とする樹脂用難燃剤を提供 することができる。本発明の樹脂用難燃剤は、低揮発性 であるので、成形時における発煙や金型への付着物が少 ない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA03 AA12X-AA22X

AA34X AA50 AA77 AC15 AE07 AF02 AF23 AF47 BA01 BB05 BC07

4H028 AA35 AA42 BA06

4J002 BB031 BB121 BC031 BF051

BG051 BG101 BN101 BN151

CC001 CC161 CC181 CD001

CF061 CF071 CF161 CF211

CG001 CH021 CH071 CH091

CK001 CL001 CM001 CM041

CM051 CN011 CN031 EW046

FD010 FD050 FD070 FD130

FD136 FD170